

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001155

International filing date: 21 January 2005 (21.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-014131
Filing date: 22 January 2004 (22.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 March 2005 (10.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

21.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 1月22日
Date of Application:

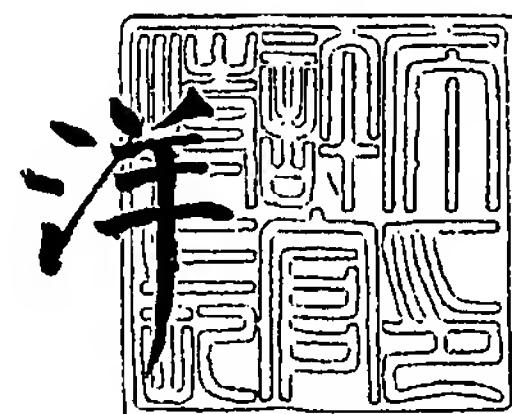
出願番号 特願2004-014131
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2004-014131]

出願人 トヨタ自動車株式会社
Applicant(s):

2005年 2月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P03-1051
【提出日】 平成16年 1月22日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 8/02
H01M 4/90

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
【氏名】 河村 哲雄

【特許出願人】
【識別番号】 000003207
【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【代理人】
【識別番号】 100091096
【弁理士】
【氏名又は名称】 平木 祐輔

【選任した代理人】
【識別番号】 100105463
【弁理士】
【氏名又は名称】 関谷 三男

【選任した代理人】
【識別番号】 100102576
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡辺 敏章

【選任した代理人】
【識別番号】 100103931
【弁理士】
【氏名又は名称】 関口 鶴彦

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 008268
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0308897

【書類名】特許請求の範囲**【請求項1】**

触媒担持導電性担体と、高分子電解質とからなる触媒層を有する燃料電池用カソードであって、前記触媒担持導電性担体には酸素吸放出体と接触した触媒がさらに担持又は混合されていることを特徴とする燃料電池用カソード。

【請求項2】

前記酸素吸放出体が、酸化数の変化によってこの酸素の吸収と放出を行う酸化数変動性金属、金属酸化物、これらの複合物から選択される1種以上であることを特徴とする請求項1に記載の燃料電池用カソード。

【請求項3】

前記酸素吸放出体が、酸素の吸着によってこの酸素の吸収と放出を行うZr、Y、アルカリ金属、又はアルカリ土類金属の酸化物、これらの複合物から選択される1種以上であることを特徴とする請求項1に記載の燃料電池用カソード。

【請求項4】

前記酸素吸放出体が、CeO₂、CeO₂-ZrO₂、CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃、CeO₂-ZrO₂-希土類酸化物から選択される1種以上であることを特徴とする請求項3に記載の燃料電池用カソード。

【請求項5】

アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された高分子電解質膜とを有する固体高分子型燃料電池であって、前記カソードとして請求項1～4の何れかに記載の燃料電池用カソードを備えることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】燃料電池用カソード及びこれを備えた固体高分子型燃料電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料電池用カソード及びこれを備えた固体高分子型燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

高分子電解質膜を有する固体高分子型燃料電池は、小型軽量化が容易であることから、電気自動車等の移動車両や、小型コジェネレーションシステムの電源等としての実用化が期待されている。しかし、固体高分子型燃料電池は作動温度が比較的低くその排熱が補機動力などに有効利用しにくいため、その実用化のためにはアノード反応ガス（純水素等）の利用率及びカソード反応ガス（空気等）の利用率の高い作動条件下において、高い発電効率及び高い出力密度を得ることのできる性能が要求されている。

【0003】

固体高分子型燃料電池のアノード及びカソードの各触媒層内における電極反応は、各反応ガスと、触媒と、含フッ素イオン交換樹脂（電解質）とが同時に存在する三相界面（以下、反応サイトという）において進行する。そのため、固体高分子型燃料電池においては、従来より、金属触媒又は金属担持触媒（例えば、比表面積の大きなカーボンブラック担体に白金等の金属触媒を担持した金属担持カーボン等）等の触媒を高分子電解質膜と同種或いは異種の含フッ素イオン交換樹脂で被覆して触媒層の構成材料として使用し、いわゆる触媒層内の反応サイトの3次元化を行なうことにより当該反応サイトの増大化が図られている。

【0004】

上記の触媒を被覆する含フッ素イオン交換樹脂としては、デュポン社製「ナフィオン」等に代表されるようなイオン導電性が高くかつ、酸化及び還元雰囲気下において化学的に安定なスルホン酸基を有するパーカーフルオロカーボン重合体（以下、スルホン酸型パーカーフルオロカーボン重合体という）が使用されている。

【0005】

しかし、従来のカソードの触媒層に含まれている含フッ素イオン交換樹脂はイオン伝導性と化学的安定性に優れている反面、樹脂内の酸素ガス透過性が不十分であるため、触媒層内の酸素透過性が不十分となり、カソードにおける酸素還元反応の過電圧が大きくなり、高い電極特性を得ることが困難となっていた。

【0006】

これに対して、下記特許文献1においては、触媒を被覆する含フッ素イオン交換樹脂に含フッ素エーテル化合物を混合してカソードの触媒層内の酸素透過性を増加させることによりカソードの過電圧の低減を図った固体高分子形燃料電池が提案されている。

【0007】

しかしながら、特許文献1に記載の固体高分子形燃料電池であっても、カソードの触媒層内の酸素透過性が不十分であり、カソードの過電圧を十分に低減できておらず、また、カソードの触媒層の耐久性が不十分であり、電池寿命が短いという問題がある。これは、好ましいとされる含フッ素エーテル化合物が油状の低分子化合物であるため、発電中においてこれが反応生成水に徐々に溶解するか、それに同伴して含フッ素イオン交換樹脂から脱離し、更に、生成水とともに触媒層から排出されてしまうからであると考えられる。

【0008】

そこで、下記特許文献2には、高い酸素透過性を有しつつ実質的にイオン交換基を有しない高分子化合物を燃料電池の電極触媒層に含有させることにより、特にカソードにおける電極特性を向上させることができることが開示されている。

【0009】

一方、下記特許文献3には、血液中に含まれるヘモグロビンを模した、酸素と特異的かつ可逆的な結合をする金属錯体を含む酸素輸送担体の溶液を、疎水性でかつ二酸化炭素の

溶解速度の遅い媒質中に分散させた分散液を、膜化して酸素選択透過膜とし、外気に通じる空気取り入れ孔を有する電池容器内に、空気取り入れ孔に沿って、酸素を活物質とするガス拡散電極を設けるとともに、このガス拡散電極と空気取り入れ孔との間に、上記の酸素選択透過膜を介在させた電池が開示されている。

【特許文献1】特開平11-354129号公報

【特許文献2】特開2002-252001号公報

【特許文献3】特開平8-173775号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

特許文献2のように、触媒作成時に酸素透過樹脂を触媒担持カーボンと電解質と混合して形成すると、酸素透過樹脂が電極中に分散するため、生成水が増えると酸素を触媒表面近傍に導くことが行われにくくなる。つまり、生成水の排水経路と酸素の拡散経路が同じ場所にあることが問題である。電極内部に於いて、電極反応は三相界面と呼ばれる反応ガス、触媒、電解質が会合するサイトにて進行する。三相界面への酸素の供給が一つの重要なトピックとしてある。特許文献2では、酸素透過係数の高いポリマーと電解質と触媒とを物理的に混合することにより、反応の効率を上げているが、実際に酸素が必要とするのは三相界面であり、単なる物理的混合では三相界面近傍に集中的に高い酸素透過性ポリマーを存在させることはできない。その為、高い酸素透過材料を用いてもその能力を十分に発揮させることができない。結局、電極反応は三相界面において行われるという考えに対するアプローチが十分でないといえる。

【0011】

また、特許文献3のように、単にガス拡散電極と空気取り入れ孔との間に、酸素選択透過膜を介在させた電池では、直接触媒に酸素を拡散させるものではなく、その触媒活性を十分に高めることができなかった。

【0012】

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、酸素還元反応に対する優れた電極特性を有するカソード及びこれを備えた高い電池出力を得ることのできる固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者は、特定の材料を用いて、カーボン上に酸素分子が拡散できる経路を確保することにより、上記課題が解決することを見出し本発明に至った。

【0014】

即ち、第1に、本発明は、触媒担持導電性担体と、高分子電解質とからなる触媒層を有する燃料電池用カソードであって、前記触媒担持導電性担体には酸素吸放出体と接触した触媒がさらに担持又は混合されていることを特徴とする燃料電池用カソードである。

【0015】

本発明のカソードは、導電性担体に触媒が担持されていると同時に、触媒が接触している酸素吸放出体がさらに担持又は混合されているので、触媒表面へ酸素分子の拡散経路が、触媒が接触している酸素吸着体によって確保されるため、触媒層内の反応サイト近傍の反応ガスの濃度を従来よりも高くすることが可能である。その結果、電極反応における交換電流密度を増大させることができ、酸素過電圧を低減できる。すなわち、高い電極特性を得ることができる。特に、固体高分子型燃料電池のカソードとして使用すれば、カソードの酸素還元反応の過電圧を効果的に低減させることができるので、カソードの電極特性を向上させることができる。酸素ガスの不足は、特に、燃料電池が運転中に生じるが、本発明により、長時間の運転中も高い電極特性を維持することが出来る。

【0016】

また、空気を酸化剤に用いる燃料電池では窒素の存在が電極の反応抑制の原因となり得る。本発明では触媒と接触した酸素吸放出体を更に担持することにより、窒素ガスの拡散

を抑制し、電極近傍に於ける高い酸素濃度を実現し、より高い発電性能を得ることができる。

【0017】

本発明で用いる酸素吸放出体とは、酸素を可逆的に吸・放出する機能を有する材料であり、種々の材料が知られている。本発明では、これらを使用することができる。

【0018】

本発明で用いられる酸素吸放出性体は、近傍の酸素濃度の変動によって酸素の吸収と放出を繰り返すことができる金属や金属酸化物である。即ち、比較的O₂濃度が高い酸化性雰囲気下で酸素を吸収し、比較的O₂濃度が低い還元性雰囲気下で酸素を放出することができる酸化物である。

【0019】

具体的には、酸化数の変化によってこの酸素の吸収と放出を行う酸化数変動性金属酸化物であり、例えば、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Ta、W、Ce、Pr、及びNd金属、あるいは、これらの酸化物が挙げられる。これらの中で、Mn、Fe、Co、Niの酸化物がより好ましい。また、酸素の吸着によってこの酸素の吸収と放出を行う塩基性酸化物も使用可能である。例えば、Zr、Y、アルカリ金属、又はアルカリ土類金属の酸化物が挙げられる。具体的には、CeO₂、CeO₂-ZrO₂、CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃、CeO₂-ZrO₂-希土類酸化物から選択される1種以上の化合物が好ましく例示される。なお、酸素吸放出体は、これらに限定されるものではない。

【0020】

本発明における酸素吸放出体は、水、アルコール等の水性溶媒に対して実質的に不溶であるので、長期作動中において導電体表面から脱離し、触媒層から排出されてしまうといった不具合の発生を十分に防止することができる。その結果、本発明のガス拡散電極は高い電極特性を長期にわたり安定して得ることが可能となる。

【0021】

本発明においては、表面に触媒と酸素吸放出体が担持又は混合される導電性担体として、カーボン粉末または繊維状炭素材料であることが好ましい。

【0022】

また、第2に、本発明は、アノードと、カソードと、アノードとカソードとの間に配置された高分子電解質膜とを有する固体高分子型燃料電池であって、カソードとして前述のカソードを備えることを特徴とする固体高分子型燃料電池である。

【0023】

このように、先に述べた酸素還元反応に対する優れた電極特性を有する本発明のカソードを備えることにより、高い電池出力を有する固体高分子型燃料電池を構成することが可能となる。また、先に述べたように、本発明のカソードはフラッディングの発生を十分に防止することができるとともに耐久性に優れているので、これを備える本発明の固体高分子型燃料電池は高い電池出力を長期にわたり安定して得ることが可能となる。

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、燃料電池用カソードの触媒層に触媒と接触した酸素吸放出体が存在していることにより、触媒層のガス拡散の影響を受けることなく電極近傍に於ける高い酸素濃度を実現し、より高い発電性能を得ることができた。

【発明を実施するための最良の形態】

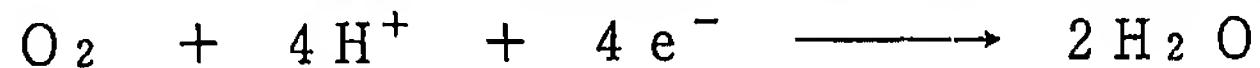
【0025】

以下、本発明のカソード及びこれを備えた固体高分子型燃料電池の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0026】

図1に、従来技術(1)のカソードでの触媒電極反応の概念図を示す。図1(a)は、反応開始時または出力が低い時であり、酸素をあまり必要としないので触媒近傍には酸素

の供給が通常の拡散によって保たれている。つまり、触媒近くに拡散して来た酸素分子は、プロトンと電子と下記化学式の反応を行って水分子を生成する。



【0027】

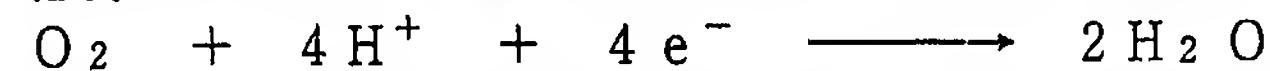
図1(b)は、出力が大きくなつた時であり、大量の酸素を消費する。その為触媒近傍での酸素分圧は極端に低下する。反応を行うには次の酸素が拡散してくるのを待つしかなく、発電特性の低下を招いている。

【0028】

図2に、従来技術(2)のカソードでの触媒電極反応の概念図を示す。触媒が担持された導電性カーボンの近傍に、酸素吸放出体として例えばCeO₂が、同じく導電性カーボン上に担持されている。燃料電池が低出力領域で運転されている際には、触媒での酸素消費量が少なく、酸素吸放出体近傍の酸素濃度が濃いため酸素吸放出体に余剰の酸素が吸収される。一方、燃料電池が高出力で運転されている場合には、触媒での酸素消費量が多く酸素吸放出体近傍の酸素濃度が薄くなるため、酸素吸放出体から酸素が放出される。この放出された酸素が触媒上で還元されることにより、燃料電池性能が更に向うする。このように、Pt電極触媒近傍から酸素が放出されるため触媒層のガス拡散の影響を受けることなくPt触媒へ酸素が供給されるため燃料電池の出力が向上する。

【0029】

図3に、本発明のカソードでの触媒電極反応の概念図を示す。触媒Aが担持された導電性カーボンの近傍に、酸素吸放出体として例えばCeO₂が、同じく導電性カーボン上に担持されており、該酸素吸放出体には触媒Bが接触している。触媒Aはカソード反応



を起こす。触媒Bは酸素吸放出体の酸素吸放出を促進する。これにより、燃料電池が低出力領域で運転されている際には、触媒での酸素消費量が少なく、酸素吸放出体近傍の酸素濃度が濃いため酸素吸放出体に余剰の酸素が効率良く吸収される。一方、燃料電池が高出力で運転されている場合には、触媒での酸素消費量が多く酸素吸放出体近傍の酸素濃度が薄くなるため、酸素吸放出体から酸素が効率良く放出される。この放出された酸素が触媒上で還元されることにより、燃料電池性能が更に向うする。このように、Pt電極触媒近傍から酸素が放出されるため触媒層のガス拡散の影響を受けることなくPt触媒へ酸素が供給されるため燃料電池の出力が向上する。

【0030】

電極反応は三相界面と呼ばれる反応ガス、触媒、電解質が会合するサイトにて進行する。三相界面への酸素の供給が一つの重要なトピックとしてある。電池の出力を高くした場合、反応に大量の酸素が必要となり、触媒近傍に酸素がなければ発電特性は急激に低下する。従来の技術では高濃度の酸素を供給するという形式であるが、図1に示すように、実際の反応は三相界面(触媒近傍)で行われるので、ここに酸素が供給されていなければその能力を十二分に發揮させることができない。特に、出力をあげた場合、触媒表面での酸素消費量は上昇するが、外部から触媒表面に至る酸素の拡散速度は殆ど変化することがない。その為、ある一定以上の触媒表面での酸素の消費速度が、触媒表面への酸素の供給速度を上回った場合、触媒近傍付近の酸素欠により発電特性は低下する。これに対して、図2に示すように、本発明では、触媒表面への酸素の供給速度を高めることによって、触媒近傍付近の酸素欠による発電特性の低下を防止している。

【0031】

本発明の固体高分子型燃料電池のカソードは、触媒層を備えるが、触媒層と、該触媒層に隣接して配置されるガス拡散層とからなることが好ましい。ガス拡散層の構成材料としては、例えば、電子伝導性を有する多孔質体(例えば、カーボンクロスやカーボンペーパー)が使用される。

【0032】

カソードの触媒層には、酸素吸放出体が存在しており、カソードにおける酸素還元反応に対する過電圧を低減させることによるカソードの電極反応速度の向上が図られている。

【0033】

また、触媒層に含まれている、酸素吸放出体の含有率は触媒担持導電体と高分子電解質との含量に対して0.1～50質量%であることが好ましく、1～40質量%であることがより好ましい。ここで、酸素吸放出体の含有率が0.1質量%未満であると、酸素還元反応に対する酸素過電圧を十分に低減することが困難となる傾向が大きくなる。一方、酸素吸放出体の含有率が50質量%を超えると触媒層中に含有される含フッ素イオン交換樹脂の含有率が相対的に低下し、その結果、触媒層中で有効に機能する反応サイトが減少するため高い電極特性を得ることが困難となる。

【0034】

本発明のカソードの触媒担持導電体に含まれる触媒は特に限定されるものではないが、白金又は白金合金が好ましい。更に、触媒担持導電体中に含有される触媒は、電気伝導性の担体に担持されていることが好ましい。この担体は特に限定されないが、比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のカーボン材料が好ましい。例えば、カーボンブラックや活性炭などが好ましく使用される。

【0035】

また、本発明の触媒層に含有される高分子電解質としては、含フッ素イオン交換樹脂が好ましく、特に、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体であることが好ましい。スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体は、カソード内において長期間化学的に安定でかつ速やかなプロトン伝導を可能にする。

【0036】

また、本発明のカソードの触媒層の層厚は、通常のガス拡散電極と同等であればよく、 $1\sim100\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $3\sim50\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0037】

固体高分子型燃料電池においては、通常、アノードの水素酸化反応の過電圧に比較してカソードの酸素還元反応の過電圧が非常に大きいので、上記のようにカソードの触媒層内の反応サイト近傍の酸素濃度を増加させて当該反応サイトを有効に利用し、カソードの電極特性を向上させることは、電池の出力特性を向上させる上で効果的である。

【0038】

一方、アノードの構成は特に限定されず、例えば、公知のガス拡散電極の構成を有していてよい。

【0039】

また、本発明の固体高分子型燃料電池に使用する高分子電解質膜は、湿潤状態下で良好なイオン伝導性を示すイオン交換膜であれば特に限定されない。高分子電解質膜を構成する固体高分子材料としては、例えば、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体、ポリサルホン樹脂、ホスホン酸基又はカルボン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体等を用いることができる。中でも、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体が好ましい。そして、この高分子電解質膜は、触媒層に含まれる含フッ素イオン交換樹脂と同じ樹脂からなっていてもよく、異なる樹脂からなっていてもよい。

【0040】

本発明のカソードの触媒層は、予め、導電性担体に触媒と酸素吸放出体を担持させたものと高分子電解質を溶媒又は分散媒に溶解又は分散した塗工液を用いて作製することができる。または、触媒担持導電性担体と、高分子電解質と、酸素吸放出体とが、溶媒又は分散媒に溶解又は分散した塗工液を用いて作製することができる。ここで用いる溶媒又は分散媒としては、例えばアルコール、含フッ素アルコール、含フッ素エーテル等が使用できる。そして、塗工液をイオン交換膜又はガス拡散層となるカーボンクロス等に塗工することにより触媒層が形成される。また、別途用意した基材に上記塗工液を塗工して塗工層を形成し、これをイオン交換膜上に転写することによってもイオン交換膜上に触媒層が形成できる。

【0041】

ここで、触媒層をガス拡散層上に形成した場合には、触媒層とイオン交換膜とを接着法

やホットプレス法等により接合することが好ましい。また、イオン交換膜上に触媒層を形成した場合には、触媒層のみでカソードを構成してもよいが、更に触媒層に隣接してガス拡散層を配置し、カソードとしてもよい。

【0042】

カソードの外側には、通常ガスの流路が形成されたセパレータが配置され、当該流路にアノードには水素を含むガス、カソードには酸素を含むガスが供給されて固体高分子型燃料電池が構成される。

【実施例】

【0043】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明のカソード及び固体高分子型燃料電池について詳しく説明する。

【試料の調製】

通常、カソードにはPt/C触媒を電極触媒として用いる（比較例1）、又はこれに酸素吸放出体としてCeO₂を添加して実験を行った（比較例2）。今回はこれに酸素吸放出体としてCeO₂を添加し、該酸素吸放出体にもPtを担持させて実験を行った（実施例）。

【0044】

（実施例1）

カーボンとしてPrintex XE2Bを用い、白金は塩化白金酸を含浸法によりカーボン上に担持する。PtをCeO₂に対して5wt%担持したものを、Pt(60wt%)/Cに20wt%の密度で担持して、触媒を調製した。

（比較例1）

CeO₂を添加しなかった他は実施例と同様にして、触媒を調製した。

（比較例2）

CeO₂をPt(60wt%)/Cに20wt%の密度で担持して、触媒を調製した。

【触媒活性評価】

電極面積12.96cm²の単セルにて下記の発電評価試験を行った。

「ガス流量」 アノード：H₂ 500cc/min
カソード：空気 1000cc/min

「圧力」 アノード：0.2MPa
カソード：0.2MPa

「セル温度」 80°C

【0045】

図4に評価結果を示す。図4の結果より、本発明の触媒と接触した酸素吸放出体が担持された電極を用いた燃料電池は、酸素吸放出体が担持されない電極を用いた比較例1と比べて、及び酸素吸放出体のみが担持された電極を用いた比較例2と比べて、発電性能において優れていることが分る。

【図面の簡単な説明】

【0046】

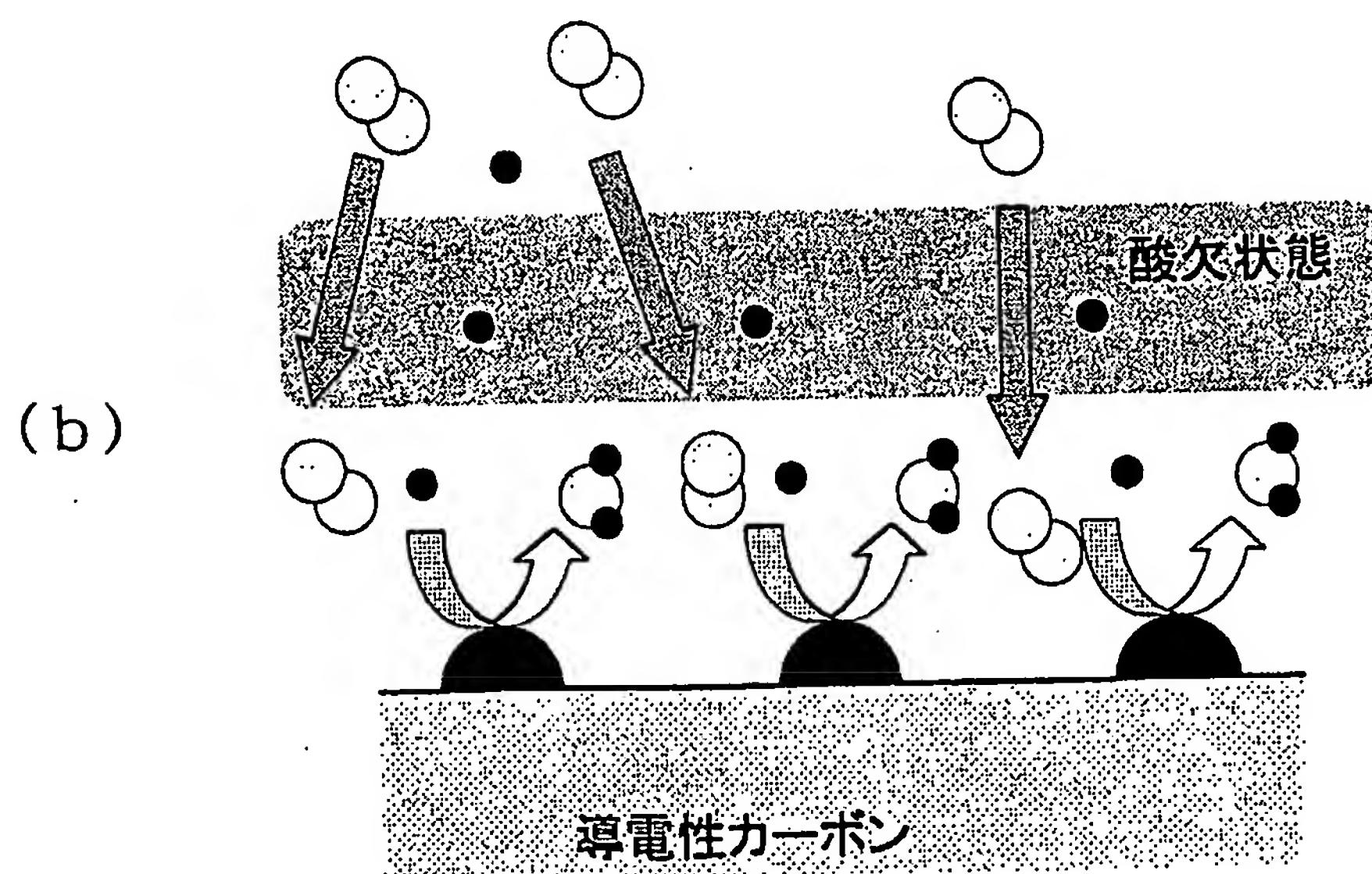
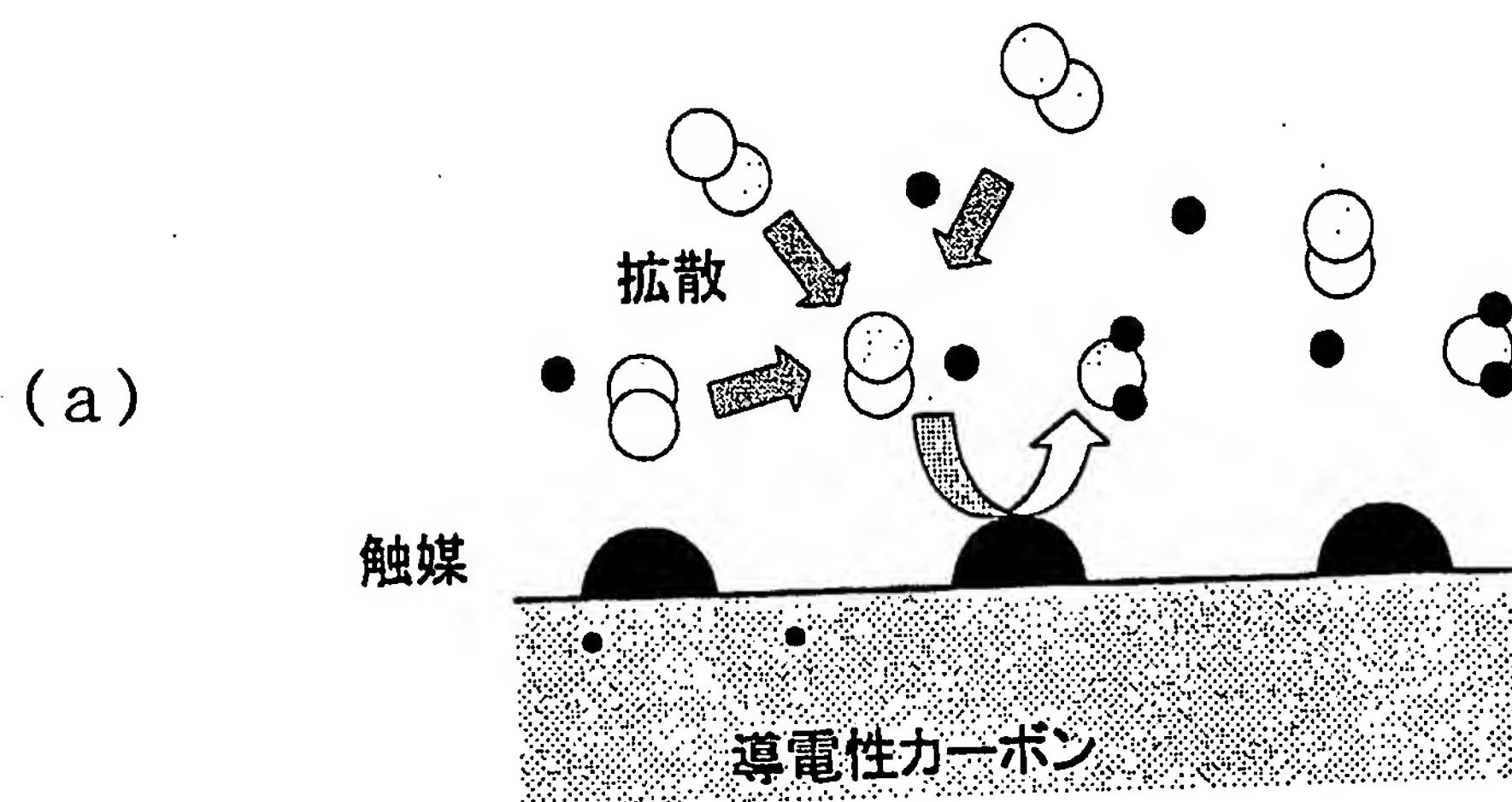
【図1】従来(1)のカソードでの触媒電極反応の概念図を示す。図1(a)は、反応開始時または出力が低い時であり、図1(b)は、出力が大きくなつた時である。

【図2】従来(2)のカソードでの触媒電極反応の概念図を示す。

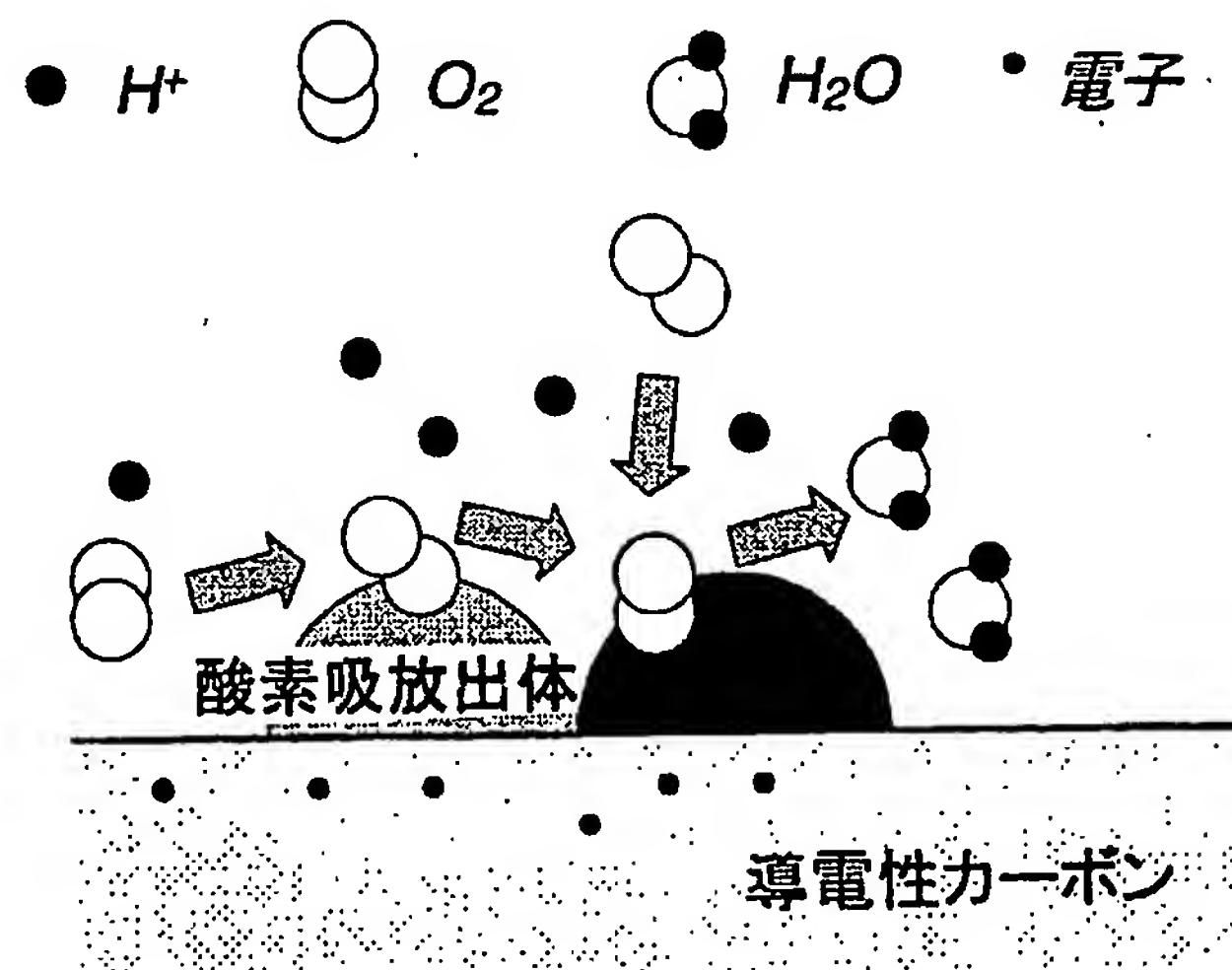
【図3】本発明のカソードでの触媒電極反応の概念図を示す。

【図4】実施例と比較例の電圧-電流密度曲線を示す。

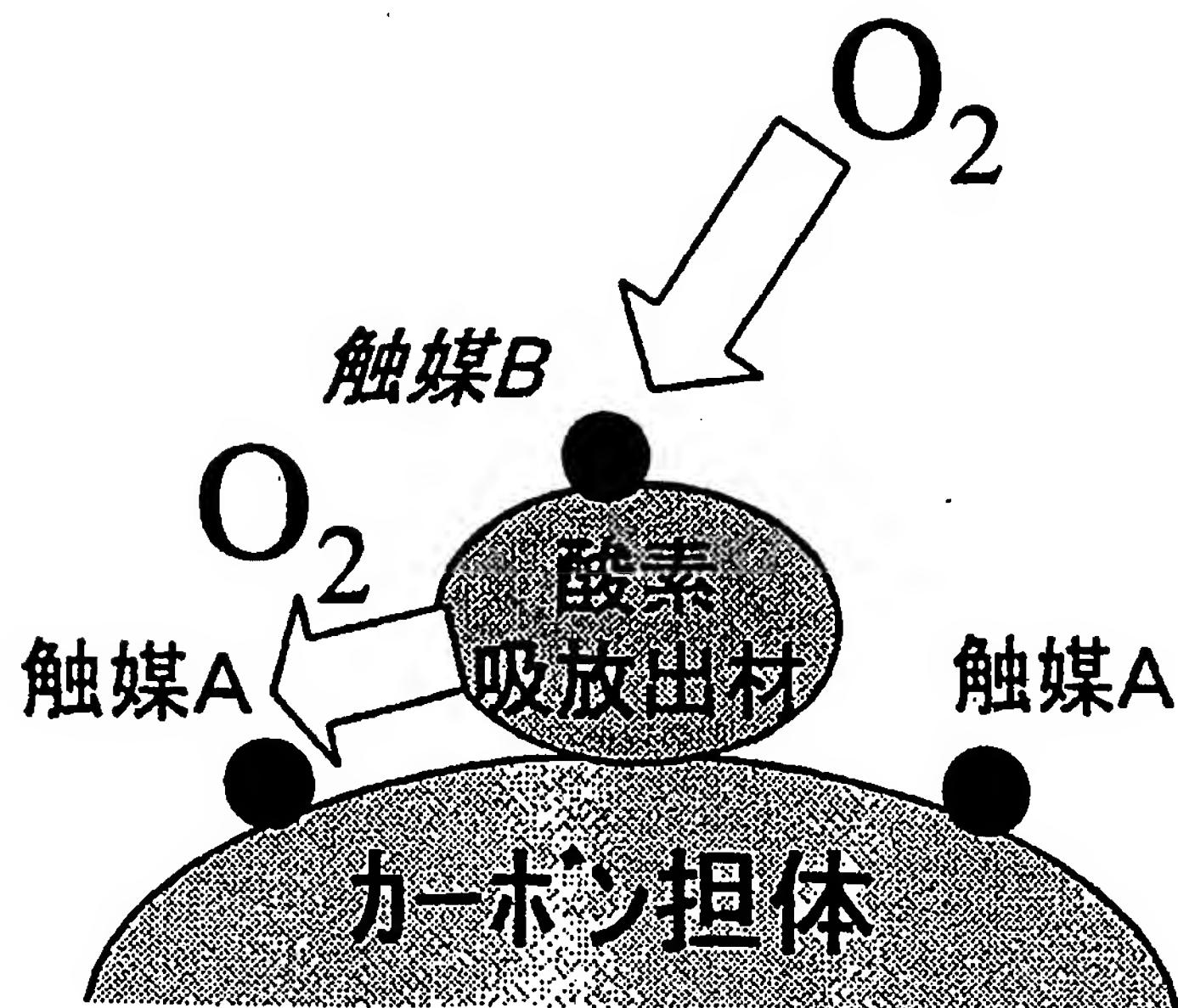
【書類名】 図面
【図 1】



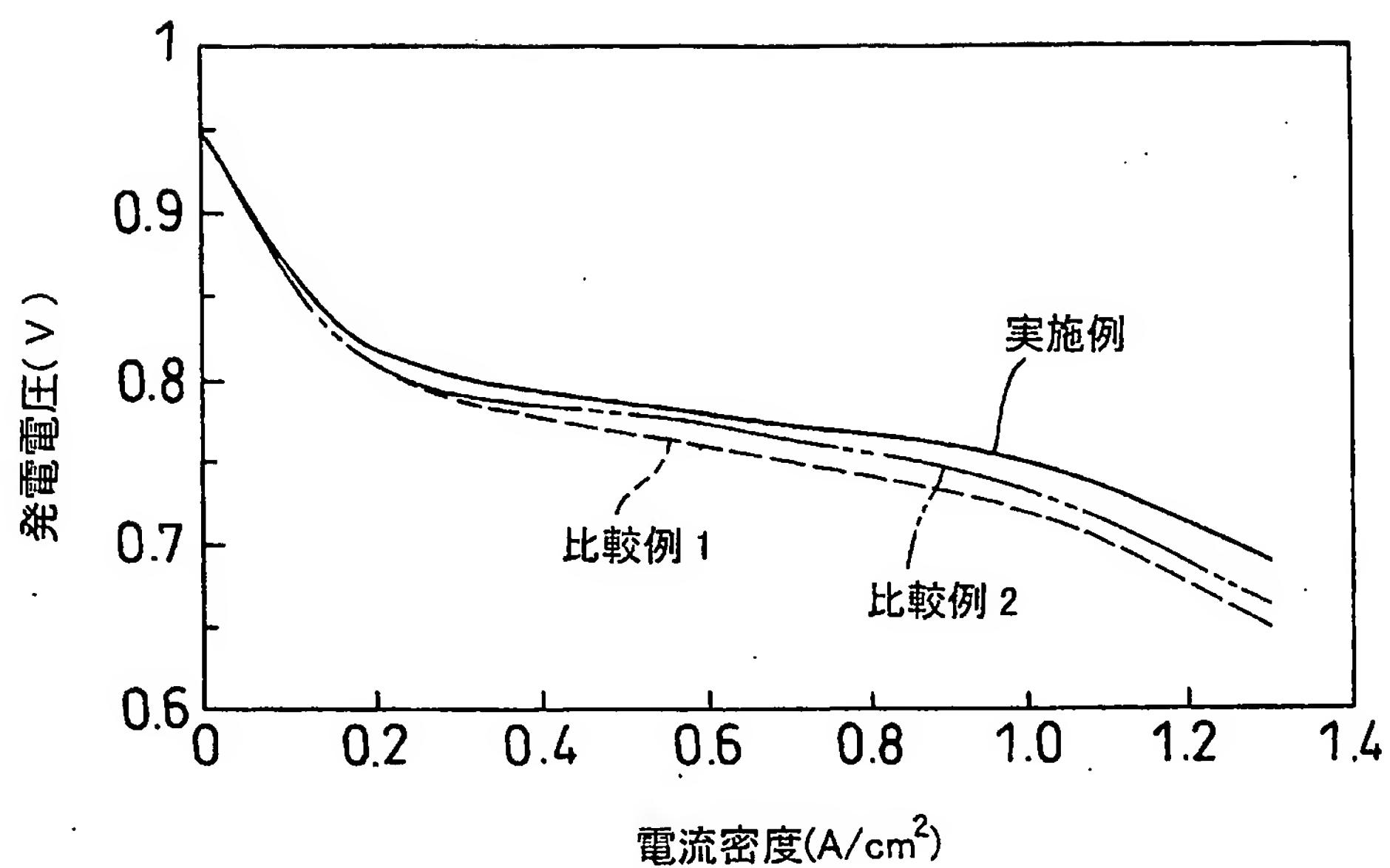
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 酸素還元反応に対する優れた電極特性を有するカソード及びこれを備えた高い電池出力を得ることのできる固体高分子型燃料電池を提供する。

【解決手段】 触媒担持導電性担体と、高分子電解質とからなる触媒層を有する燃料電池用カソードであって、前記触媒担持導電性担体には酸素吸放出体と接触した触媒がさらに担持又は混合されていることを特徴とする燃料電池用カソード。

【選択図】 図3

特願 2004-014131

出願人履歴情報

識別番号 [000003207]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県豊田市トヨタ町1番地
氏 名 トヨタ自動車株式会社